

## 6-4 物質分子科学研究領域

### 電子構造研究部門

横山 利彦 (教授) (2002年1月1日着任)

A-1) 専門領域：表面磁性，X線分光学，磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性や紫外光電子磁気円二色性光電子顕微鏡などの分光学的手法を用いた磁性薄膜の表面磁性解析
- b) X線吸収微細構造法を用いた固体の熱的性質
- c) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し、基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。当研究室では、実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 法に加え、UVSOR-II BL4B を用いた高磁場極低温 X線磁気円二色性法 (XMCD) を用いて、様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行ってきた。今年度は、W(110) 上に成長させた Co 薄膜の磁性を XMCD, XMLD (X線磁気線二色性) 法によって検討し、Co として極めて珍しい反強磁性相を見出した。
- b) 硬 X線吸収微細構造 (XAFS) 分光法を用いて、マルテンサイト変態を呈する MnNi 合金における協奏的な Invar/anti-Invar 特性があることを見出した。この結果はプレスリリースを行い、新聞にも掲載された。
- c) SPring-8 の新しい超高輝度硬 X線ビームラインに、燃料電池の状態解析のため、3000Pa までの気体存在下で硬 X線光電子分光測定が可能な装置を製作した。実際に燃料電池動作下での光電子分光測定に成功した。

B-1) 学術論文

**K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA**, "Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl-phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **117**, 22843–22851 (2013).

**N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, K. NAGASAWA, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA**, "Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827–18834 (2013).

**O. SEKIZAWA, T. URUGA, M. TADA, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, "New XAFS Beamline for Structural and Electronic Dynamics of Nanoparticle Catalysts in Fuel Cells under Operating Conditions," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012020 (6 pages) (2013).

**K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA**, "Passivating Effect of Si(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )Ag and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si(111)-(8×8) Buffer Layers," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012129 (6 pages) (2013).

**T. YOKOYAMA and K. EGUCHI**, “Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in Mn Alloys,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 075901 (5 pages) (2013).

B-3) 総説，著書

**T. YOKOYAMA and K. EGUCHI**, “Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in MnNi Alloy,” *Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2012*, pp. 22–23 (2013).

横山利彦，江口敬太郎，「Invar 合金の非熱膨張特性の起源解明」*PF News* **31(3)**, 14–18 (2013).

B-4) 招待講演

**T. YOKOYAMA**, “Novel Spectroscopic Methodology for Materials Science,” RCMS-IGER Seminar, Nagoya University, Nagoya, November 2013.

B-6) 受賞，表彰

中川剛志，日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

高木康多，日本物理学会第2回若手奨励賞 (2008).

中川剛志，日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本 XAFS 研究会幹事 (2001–2007, 2010–).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010, 2011–2012).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

Executive Committee member of the International X-ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

学会の組織委員等

第14回 XAFS 討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2012).

第15回 X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011–2012).

日本放射光学会年会組織委員 (2005)，プログラム委員 (2005, 2011).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター化学班専門研究員 (2010–2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–2011).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003–2009)，同化学材料分科会主査 (2005–2009).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピンの総括班事務局 (2003-2006).

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012.7.-)

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム分子科学研究所, 実施責任者 (2012.7.-).

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「ナノテクノロジーネットワーク」中部地区ナノテク総合支援: ナノ材料創製加工と先端機器分析」拠点長 (2007.4-2012.3).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」2013年.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員教授, 2011年-2013年.

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻, 客員教授, 2012年-.

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費, 「時分割DXAFS-PEEMの開発と固体表面上の光励起 - 電子移動過程の直接観測」上村洋平 (2013年).

科研費基盤研究(C), 「レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピンの分布マッピング」高木康多 (2012年-2014年).

科研費若手研究(B), 「レーザー誘起光電子顕微鏡による磁性薄膜のフェムト秒イメージング」中川剛志 (2011年-2012年).

科研費基盤研究(A), 「キラル光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2010年-2012年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」横山利彦 (2008年-2009年).

科研費基盤研究(A), 「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2007年-2009年).

科研費若手研究(A), 「磁性薄膜でのレーザー光電子による偏光可変・多光子磁気二色性と光電子顕微鏡の研究」中川剛志 (2007年-2009年).

科研費若手研究(B), 「半導体表面のドーパントの元素識別——放射光STMを用いて——」高木康多 (2007年-2009年).

科研費若手研究(B), 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡の開発」中川剛志 (2003年-2006年).

科研費特定領域計画研究, 「ナノスケール薄膜・ワイヤ・クラスターの表面化学的磁化制御と評価」横山利彦 (2003年-2006年).

住友財団基礎科学研究費, 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡」中川剛志 (2005年).

科研費基盤研究(A)(2), 「表面磁気第二高調波発生法による磁性ナノ薄膜・ナノワイヤの表面化学的磁化制御の検討」横山利彦 (2003年-2005年).

B-11) 産学連携

共同研究, 富士フイルム株式会社, 「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦 (2003年-).

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析, 「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」横山利彦 (2011年-).

### C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降、磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁気的性質、および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指し、超高真空表面磁気光学 Kerr 効果法、高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR 利用)、磁気的第二高調波発生法(フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー使用)、極低温超高真空走査トンネル顕微鏡などの手法を展開している。また、紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し、紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し、さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し、極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。

また、2011年度から、広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法を併用して、磁性合金の熱膨張等の研究を始め、既に成果が挙がっている。今後も、この独自の手法によって、局所構造の見地から固体の熱的性質を検討していきたい。

さらに、2011年度から、唯グループとともに、SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ X線吸収分光による解析を行っているが、今年度は、雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発を行い、燃料電池動作下(湿った酸素中)での硬X線光電子分光測定に世界で初めて成功した。さらなる展開を目指す。

今年度7月から、昨年度に転出した中川剛志助教の後任として、上村洋平助教が着任した。今後、ピコ秒時間分解X線吸収微細構造分光法の開発的研究を進めるために準備中である。

唯 美津木 ( 准教授 ) ( 2008 年 10 月 1 日 ~ 2013 年 3 月 31 日 ) \* )

A-1) 専門領域：錯体化学，触媒化学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属錯体の表面固定化による新規固定化金属触媒の調製とその構造 - 機能相関の解明
- b) 表面分子インプリンティング固定化金属錯体の設計と調製
- c) Ce 系複合酸化物固溶体の界面を利用した金属触媒の活性化とその特性解明
- d) 燃料電池電極触媒の燃料電池作動条件下における in-situ 時間分解 XAFS 構造解析
- e) In-situ 空間分解 XAFS 計測法の開発と in-situ 触媒構造解析への展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Mn<sub>4</sub> 核オキソクラスター Ru<sub>3</sub> 核カルボニルクラスターなどの金属錯体を酸化物表面の水酸基と選択的に反応させて，酸化物表面固定化金属錯体を調製した。FT-IR，固体 NMR，XPS，TGA，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の手法により，表面に形成される固定化金属錯体の配位構造を明らかにし，またその触媒特性を検討した。更に，表面の化学修飾を利用して，固定化した金属種の安定性や選択性を向上させることに成功した。
- b) 酸化物表面に固定化した単核 Pd 錯体の配位子を銑型分子とした表面分子インプリンティング触媒の調製を行った。鈴木カップリング反応の反応特性を調べ，表面分子インプリンティングによる形状選択性の効果を検討した。
- c) Ce 系酸化物をドーブした Ni/SBA-16 触媒を調製し，メタンドライリフォーミング反応の特性と Ce のドーブによる Ni 粒子のシンタリングの違いを明らかにした。
- d) Pt 及び Pt<sub>3</sub>Co，Pt<sub>3</sub>Ni 合金ナノ粒子カソード触媒を用いた MEA について，実膜厚の MEA に対して，燃料電池電圧サイクルにおける in-situ 時間分解 QXAFS を測定した。その解析を通じて，燃料電池電圧操作時におけるカソード表面の反応，Pt 触媒の構造変化の構造速度論，第 2 金属の添加による構造速度論の変化を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線ナノビームを用いた in situ 走査型顕微 XAFS，in situ X 線ラミノグラフィー XAFS を立ち上げ，燃料電池 MEA 内部の Pt/C カソード触媒の 3 次元分布や Pt/CeZrOx 触媒 1 粒内部の化学状態の空間分布の計測を行った。

B-1) 学術論文

**S. MURATSUGU and M. TADA**, "Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts Integrated on Oxide Surfaces," *Acc. Chem. Res.* **46**, 300–311 (2013).

**M. WAKI, S. MURATSUGU and M. TADA**, "Rate Enhancement for Hexose Sugar Oxidation on an Ethynylpyridine-Functionalized Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Induced Chirality," *Chem. Commun.* **49**, 7283–7285 (2013). [Inside Back Cover]

**S. MURATSUGU, M. H. LIM, T. ITHO, W. THUMRONGPATANARKS, M. KONDO, S. MASAOKA, T. S. A. HOR and M. TADA**, "Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO<sub>2</sub> for Selective Alcohol Oxidation," *Dalton Trans.* **42**, 12611–12619 (2013). [Inside Front Cover]

**S. ZHANG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO and M. TADA**, "Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane," *ACS Catal.* **3**, 1855–1864 (2013).

S. MURATSUGU, Z. WENG and M. TADA, "Surface Functionalization of Supported Mn Clusters to Produce Robust Mn Catalysts for Selective Epoxidation," *ACS Catal.* **3**, 2020–2030 (2013).

S. NAGAMATSU, T. ARAI, M. YAMAMOTO, T. OHKURA, H. OYANAGI, T. ISHIZAKA, H. KAWANAMI, T. URUGA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Potential-Dependent Restructuring and Hysteresis in the Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Au(Core)-Pt(Shell)/C, and Pd(Core)-Pt(Shell)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by In Situ X-Ray Absorption Fine Structure," *J. Phys. Chem. C* **117**, 13094–13107 (2013).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, K. NAGASAWA, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827–18834 (2013).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

O. SEKIZAWA, T. URUGA, M. TADA, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, "New XAFS Beamline for Structural and Electronic Dynamics of Nanoparticle Catalysts in Fuel Cells under Operating Conditions," *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012020 (6 pages) (2013).

T. TSUJI, T. URUGA, K. NITTA, K. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, M. SUZUKI, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, M. TADA, H. OHKOSHI, H. YAMAZAKI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. TERADA, N. NARIYAMA, K. TAKESHITA, A. FUJIWARA, S. GOTO, M. YAMOTO, M. TAKATA and T. ISHIKAWA, "Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System," *J. Phys. Conf. Ser.* **430**, 012019 (6 pages) (2013).

M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, Y. TERADA, T. URUGA, A. FUJIWARA, H. YAMAZAKI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, H. OHASHI, N. NARIYAMA, K. TAKESHITA, H. KIMURA, T. MATSUSHITA, Y. FURUKAWA, T. OHATA, Y. KONDO, J. ARIAKE, J. RICHTER, P. FONS, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, M. TADA, S. GOTO, M. YAMAMOTO, M. TAKATA and T. ISHIKAWA, "A Hard X-Ray Nanospectroscopy Station at SPring-8 BL39XU," *J. Phys. Conf. Ser.* 012017 (4 pages) (2013).

#### B-3) 総説, 著書

M. TADA, "Hard X-Ray Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Analysis for Heterogeneous Metal Catalysts," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021013 (8 pages) (2013).

唯美津木, 「問題 3.19 燃料電池」, 「問題と解説で学ぶ表面科学」, 共立出版, p. 122 (2013).

唯美津木, 石黒 志, 「白金合金カソード触媒の in situ リアルタイム XAFS 構造解析」, 「次世代燃料電池開発の最前線」, シーエムシー出版, p. 148–154 (2013).

唯美津木, 「第 3 節 時間・空間分解 X 線吸収微細構造法による触媒構造解析」, 「触媒の設計・反応制御事例集」, (株) 技術情報協会, p. 727–733 (2013).

邨次 智, 唯美津木, 「位置選択的反応を指向した表面モレキュラーインプリンティング Ru 錯体触媒の創製」, ナノ学会会報 **11**, 71–77 (2013).

才田隆広, 唯美津木, 「固体高分子形燃料電池における電極接合体内における白金触媒の分布・化学状態の観察」*放射光* **26**, 72–83 (2013).

#### B-4) 招待講演

唯美津木, 「Ce 系複合酸化物固溶体 - 金属界面でのメタンリフォーミング」分子研研究会, 岡崎, 2013年 1月.

M. TADA, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts,” I<sup>2</sup>CNER International Workshop Advanced Materials Transformations, Fukuoka, January 2013.

唯美津木, 「表面を媒体とした触媒反応場の構築」日本化学会第93回春季年会特別企画「配位プログラミングの化学——超構造体創製から化学素子への展開」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「放射光 XAFS を利用した燃料電池 MEA の時間分解・空間分解構造解析」日本化学会第93回春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS 解析 応用とその成果」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「固体表面での分子レベル触媒構造の構築とその機能の可視化」日本化学会第93回春季年会(女性化学者奨励賞受賞講演)草津, 2013年 3月.

#### B-6) 受賞, 表彰

M. TADA, 3<sup>rd</sup> International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

M. TADA, 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting Kokes Travel Award (2003).

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

M. TADA, 5<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis Best Oral Presentation Award (2005).

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

M. TADA, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

唯美津木, 東京大学グローバルCOE 若手海外レクチャーシップ賞 (2008).

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).

唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).

唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).

S. MURATSUGU, 2<sup>nd</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry *Dalton Transactions* Poster Prize (2009).

邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

邨次 智, 日本化学会優秀講演賞(学術)(2010).

唯美津木, 触媒学会若手優秀講演賞 (2010).

S. MURATSUGU, The Royal Society of Chemistry Poster Prize (2010).

唯美津木, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2010).

石黒 志, 第14回 XAFS 討論会学生講演賞 (2011).

唯美津木, 第1会日本化学会女性化学者奨励賞 (2013).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

- 触媒学会関東地区幹事 (2005).
- 触媒学会代議員 (2006).
- 触媒学会若手会代表幹事 (2006).
- 触媒学会有機金属研究会世話人 (2007- ).
- 触媒学会表面化学と触媒設計の融合研究会世話人 (2009- ).
- 触媒学会西日本地区幹事 (2010-2011).
- 触媒学会代議員 (2011).
- 日本放射光学会幹事 (2011-2013).

### 学会の組織委員等

- International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science 組織委員会委員 (2006).
- 第22回日本放射光学会年会実行委員会委員 (2007-2008).
- 第89回日本化学会春季年会特別企画企画担当 (2008-2009).
- International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Program Committee Member (2009-2010).
- ナノ学会第8回大会実行委員会委員 (2009-2010).
- International Symposium on Surface Science—Focusing on Nano-, Green, and Biotechnologies— (ISSS-6), Program Committee Member (2010-2011).
- 日本放射光学会放射光サイエンス将来計画特別委員会委員 (2010-2011).
- 第14回XAFS 討論会実行委員会委員 (2011).
- International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012 Program Committee Member (2011-2012).
- 16<sup>th</sup> International Symposium Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Vice Program Chair (2012-2013).
- Advisory Board Member of ISHHC (2012- ).

### 学会誌編集委員

- Catalysis Letters*, Editorial Board Member (2010- ).
- Topics in Catalysis*, Editorial Board Member (2010- ).
- Catalysis Science & Technology*, Editorial Board Member (2010- ).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Editorial Board Member (2011- ).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Associate Editor (2011- ).

## B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学大学院理学研究科，客員准教授，2012年-2013年。

## B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費，「表面モレキュラーインプリンティング法による不斉金属錯体触媒の構築と不斉触媒作用」唯美津木 (2003年-2004年)。



科研費若手研究(B),「モレキュラーインプリンティングマンガン錯体触媒の表面設計と不斉光酸化反応の制御」唯美津木 (2005年-2006年).

科研費特定領域研究「配位空間の化学」(公募研究)「固定化金属錯体の不斉自己組織化を利用した多機能不斉触媒空間の構築と触媒反応制御」唯美津木 (2006年-2007年).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」(計画研究)「表面を媒体とする選択酸化触媒機能の創出と高度反応制御に関する研究」唯美津木 (2006年-2009年).

科研費若手研究(A),「ベンゼン及び炭化水素類の高選択酸化反応を実現する担持レニウムクラスター触媒の開発」唯美津木 (2008年-2011年).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業研究シーズ探索プログラム(物質・機能探索分野)「酵素インスパイアード触媒表面の創製によるテトラメド触媒反応空間の設計と選択触媒反応制御」唯美津木 (2010年).

科研費新学術領域研究「配位プログラム」(公募研究)「テンプレート電気化学法を駆使した合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製」邨次 智 (2010年-2011年).

科研費新学術領域研究「分子活性化」(計画研究)「固体表面での高反応性活性構造の創出と触媒的高効率物質変換」唯美津木 (2010年-2014年).

NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析,「時空間分解 X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」唯美津木 (2010年-2011年).

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)「低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換」唯美津木 (2011年-2014年).

#### C) 研究活動の課題と展望

効率的な触媒反応を目指した新しい固体触媒表面の分子レベル設計のために、金属錯体の表面固定化、表面化学修飾、表面モレキュラーインプリンティング等の触媒表面の構築法を用いて、固体表面上に電子的、立体的に制御された新しい金属錯体触媒活性構造とその上の選択的反応空間の構築を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMR, IR, ラマン分光, XPS, XAFSなどの手法によって明らかにすることで、表面の触媒活性構造とその触媒作用の相関を分子レベルで解明したい。

また、硬X線放射光を用いたin-situ 時間分解XAFS, X線マイクロビームを用いたin-situ 空間分解顕微XAFS, X線ラミノグラフィー XAFS法の触媒系への展開を推進しており、触媒反応条件におけるその場(in-situ) XAFS構造解析によって、触媒自身の動きやマイクロ構造情報を明らかにしたい。

\* ) 2013年4月1日名古屋大学物質科学国際研究センター教授

## 電子物性研究部門

中 村 敏 和 ( 准教授 ) ( 1998 年 6 月 1 日 着任 )

A-1) 専門領域：物性物理学，物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 磁気共鳴法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) パルスおよび高周波 ESR を用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機導体・低次元スピン系の特異な電子状態に興味を持ち，微視的な観点からその電子状態やスピン・電荷ダイナミクスを明らかにするために磁気共鳴測定を行っている。一次元電子系の競合電子相の起源に迫るために，4 GPa に迫る系統的な超高压力下の NMR 測定ならびにパルス ESR を行い，リエントラント反強磁性相や量子臨界点の是非，電荷秩序相と基底状態の相関について研究を行っている。この他，新規な自己ドーブ型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究，新規な金属錯体や導電性分子物質に関する微視的研究も行っている。
- b) 分子研所有のパルスおよび高周波 ESR を用いて，高分解能 ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定，多周波領域にわたるスピンダイナミクス計測といった種々な点から，スピン科学研究展開を行っている。本年度は Q-band の多重パルスシステムも稼働した。今後さらに，当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り，パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し，大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

S. JIN, K. FURUKAWA, M. ADDICOAT, L. CHEN, S. TAKAHASHI, S. IRLE, T. NAKAMURA and D. JIANG, "Large Pore Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks," *Chem. Sci.* **4**, 4505–4511 (2013).

Y. FUNASAKO, T. INAGAKI, T. MOCHIDA, T. SAKURAI, H. OHTA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "Organometallic Ionic Liquids from Octamethylferrocenium Cations. Preparation, Thermal Properties, Crystal Structures, and Magnetic Properties," *Dalton Trans.* **42**, 8317–8327 (2013).

S. JIN, X. DING, X. FENG, M. SUPUR, K. FURUKAWA, S. TAKAHASHI, M. ADDICOAT, M. E. EL-KHOULY, T. NAKAMURA, S. IRLE, S. FUKUZUMI, A. NAGAI and D. JIANG, "Charge Dynamics in A Donor–Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions," *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 2017–2021 (2013).

Y. MORINAKA, S. SATO, A. WAKAMIYA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, F. TANABE, M. MURATA, K. KOMATSU, K. FURUKAWA, T. KATO, S. NAGASE, T. AKASAKA and Y. MURATA, "X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom Inside He@C<sub>60</sub> and He@C<sub>70</sub>," *Nat. Commun.* **4**, 1554 (5 pages) (2013).

B-6) 受賞, 表彰

古川 貢, 電子スピンスイエンズ学会奨励賞 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域7世話人 (2000–2001).

日本物理学会代議員 (2001–2003).

日本物理学会名古屋支部委員 (2001–2007, 2013–).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002).

電子スピンスイエンズ学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会運営理事 (2006–2011).

アジア環太平洋EPR/ESR学会(Asia-Pacific EPR/ESR Society) 秘書 / 財務 (2004–2008), 日本代表 (2010–).

学会の組織委員等

Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, Novosibirsk, Russia, International Organizing Committee (2006).

分子構造総合討論会2006(静岡)プログラム委員 (2006).

A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007) Shizuoka, Japan Organizing Committee (2007).

Asia Pacific EPR Society—EPR Symposium 2008, Cairns, Queensland, Australia, International Advisory Committee (2008).

第3回分子科学討論会 2009(名古屋)プログラム委員 (2009).

第49回電子スピンスイエンズ学会年会(名古屋)プログラム委員 (2010).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2012, Oct. 11th–15th, 2012, Beijing, China, International Organizing Committee (2012).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2014, Nov. 12th–16th, 2014, Nara, Japan, Program Chair (Program Committee) (2014).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所物質合成・設備共同利用委員会委員 (2005–2007).

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員会委員 (2011–2013).

学会誌編集委員

電子スピンスイエンズ学会編集委員 (2003).

電子スピンスイエンズ学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義, 客員

学習院大学理学部物理学科, 「基礎化学」2013年前期.

学習院大学大学院理学研究科, 「物性物理学Ⅱ」2013年前期.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能物性科学」2013年5月7日–6月18日.

名古屋大学大学院工学研究科, 「応用物理学特論」2013年11月11日–13日.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「先端磁気共鳴計測による電子対相関の解明」中村敏和(2013年-2015年).

科研費挑戦的萌芽研究,「パルスESRによる距離計測技術を用いたプリオン凝集体構造の解明」中村敏和(2012年-2013年).

科研費基盤研究(B),「低次元系の特異な電子相を利用したデバイス創製ならびにスピンドYNAMIX研究」中村敏和(2008年-2011年).

科研費特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」(公募研究)「シアノバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」中村敏和(2008年-2009年).

科研費特定領域研究,「分子導体における電荷の遍歴性と局在性の研究」代表者 薬師久弥(中村敏和は準代表者で実質独立)2003年-2007年).

科研費基盤研究(C)(2),「一次元有機導体の逐次SDW転移における電子状態の解明」中村敏和(2001年-2003年).

科研費挑戦的萌芽研究,「機能性物質の時間分解ESRイメージング研究」古川貢(2011年-2013年).

科研費若手研究(A),「次世代太陽光エネルギー”希土類色素増感太陽電池”のスピンドYNAMIX研究」古川貢(2009年-2011年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子自由度が拓く新物質科学」公募班「光誘起機能性材料のアドバンスドESRによるスピンドYNAMIX研究」古川貢(2009年-2010年).

科研費若手研究(B),「色素増感太陽電池の光電変換特性とスピンドYNAMIXの相関」古川貢(2006年-2008年).

科研費若手研究(B),「セミマクロスコピックスケールの巨大磁気モーメントイメージング」古川貢(2004年-2005年).

## C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、分子性固体の電子状態(磁性、導電性)を主に微視的な手法(ESR, NMR)により明らかにしている。有機導体など強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに、生体関連試料を含む分子性物質の機能性に関する研究を行っている。多周波ESR(X-, Q-, W-bands)・パルス二重共鳴法(ELDOR, ENDOR)を用いた他に類を見ない磁気共鳴分光測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ、最先端のESR測定研究の展開を全世界に発信している。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに、分子科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

## 分子機能研究部門

平 本 昌 宏 (教授) (2008年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) 有機半導体の pn 制御の機構解明
- b) ドーピングと第3分子導入との統合による高効率有機薄膜太陽電池の開発
- c) 有機太陽電池用共蒸着膜の結晶化 / 相分離方法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度までに、ほぼすべての有機半導体に対して、pn 制御が原理的に可能であることを確認した。今年度は、ドーピング機構について詳細に研究した。

ケルビンバンドマッピング法によって、キャリア濃度を正確に評価する方法を確立し、各ドーパントのイオン化率を測定した結果、単独のフラレン ( $C_{60}$ )、フタロシアニン ( $H_2Pc$ ) へのドーピングにおいて、ドナーとして働く  $Cs_2CO_3$  が約 10%、アクセプターとして働く  $MoO_3$  が約 2% であることが分かった。この値は、Si 中のドーパントのイオン化率の 100% よりかなり小さく、有機半導体の比誘電率が無機半導体に比べて小さく、正負電荷が分離しにくいことが原因と考えている。さらに、 $C_{60}:H_2Pc$  共蒸着膜では、 $C_{60}$ 、 $H_2Pc$  各単独膜に比べて、約 10 倍のキャリアが発生し、イオン化率も 50% から 90% まで増大し、ドーピング増感が起こることを発見した。

- b) 伝導度 ( $\sigma$ ) はキャリア濃度 ( $n$ ) とキャリア移動度 ( $\mu$ ) の積で表される [ $\sigma = en\mu$ ]。セル抵抗を減少させて効率向上につなげるには、 $n$  と  $\mu$  の双方を増大する必要がある。キャリア濃度 ( $n$ ) は、上述 (a) のドーピングによって増大できる。キャリア移動度 ( $\mu$ ) は、第3分子を共蒸発させ、共蒸着膜の結晶化 / 層分離を行ってルート形成すれば増大できる。

以上の考えに基づき、第3分子とドーピングを統合して、セル抵抗を本質的に低減し、高効率有機薄膜太陽電池を実現する研究を行った。 $C_{60}:H_2Pc$  共蒸着膜に対して応用したところ、無機太陽電池に近い、 $0.25 \mu m$  もの少数キャリア拡散距離を観測した。さらに、 $C_{70}$  とルブレン誘導体、チオフェン誘導体の共蒸着膜にも適用し、本方法の一般性を検証している。

- c) 有機薄膜太陽電池においては、光生成した電子とホールに対するルートを確保するために、共蒸着膜の結晶化 / 相分離を行って縦型超格子状のナノ構造を形成することが効率向上に不可欠である。今年度は、第3共蒸発分子を用いてルート形成する方法を一般化するため、光学顕微鏡で  $C_{60}$  と  $H_2Pc$  を識別して観測可能な、比較的大きな数 100 nm の幅を持つ縦型超格子構造を作成し、セル特性との関係を探った。今後、超格子幅をナノレベルまで減少させ、どのような有機半導体の組み合わせにも応用できる技術を完成する。

B-1) 学術論文

N. ISHIYAMA, T. YOSHIOKA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Tuning of Barrier Parameters of *n*-Type Schottky Junction in Photovoltaic Co-Deposited Films by Doping," *Appl. Phys. Express* **6**, 012301 (3 pages) (2013).

N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Tandem Organic Solar Cells Formed in Co-Deposited Films by Doping," *Org. Electron.* **14**, 1793–1796 (2013).

M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "*pn*-Homojunction Organic Solar Cells Formed in Phase-Separated Co-Deposited Films," *Appl. Phys. Lett.* **103**, 263303 (4 pages) (2013).

M. KUBO, Y. SHINMURA, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Junction Formation by Doping in H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub> Co-Evaporated Films for Solar Cell Application," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **581**, 13–17 (2013).

T. YOSHIOKA, M. KUBO, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Evaluation of Carrier Concentration by C–V Measurements for *p,n*-Controlled C<sub>60</sub> Films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **579**, 1–4 (2013).

T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO, "Effect of Co-Evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **578**, 63–67 (2013).

Y. SHINMURA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Improved Photovoltaic Characteristics by MoO<sub>3</sub>-Doping to Thick Hole Transporting Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR12 (4 pages) (2013).

K. YOKOYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Double Co-Deposited Layered Organic Photovoltaic Cells with Sensitivity through the Visible to Near-Infrared," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR06 (4 pages) (2013).

#### B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 嘉治寿彦, 「有機薄膜太陽電池」, 「太陽電池技術ハンドブック」, オーム社(株)第10章 (2013).

嘉治寿彦, 「短絡光電流の増大方法—第3共蒸発分子導入」, 「太陽電池技術ハンドブック」, オーム社(株)第10章細目10 (2013).

平本昌宏, 「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, *応用物理* **82**(6), 480–486 (2013).

平本昌宏, 新村祐介, 「フタロシアニン単独薄膜におけるpnホモ接合形成」(研究所シリーズ 分子科学研究所) *O plus E* **35**(4), 413–417 (2013).

平本昌宏, 「固体型有機太陽電池の開発動向」, 「2013太陽光発電技術大全」, 電子ジャーナル, 第2編第1章第5節 (2013).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, *月刊ディスプレイ*, 8月号特集「有機系太陽電池」 **19**(8), pp. 55–61 (2013).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 「人工光合成——システム構築に向けての最新動向技術——」, 福住俊一監修, シーエムシー出版, 第9.1章, pp. 211–220 (2013).

平本昌宏, 久保雅之, 石山仁大, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 特集「期待を集める有機光エレクトロニクス」, *月刊オプトロニクス* No. **384**, pp. 50–54 (2013).

嘉治寿彦, 「共蒸発分子誘起結晶化法による有機薄膜太陽電池のドナー:アクセプター混合膜の結晶化」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念寄稿, *Molecular Electronics and Bioelectronics* **24**(4), 230–235 (2013).

#### B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, "Photovoltaic Energy Development—Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells—," Chimie Paristech–IMS 3<sup>rd</sup> Joint Symposium: "Frontier in Molecular Science Based on Photo and Material," IMS, Okazaki (Japan), February 2013.

M. HIRAMOTO, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells," 7<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (Japan,) March 2013.

M. KUBO, "pn-Homojunction Organic Solar Cells Formed in the Thick Phase-Separated Co-Deposited Films by Doping," KJF-ICOME2013 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics), Busan (Korea), August 2013.

M. HIRAMOTO, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells," Global Photovoltaic Conference 2013 (GPVC 2013), The 8<sup>th</sup> Aseanian Conference on Dye-Sensitized & Organic Solar Cells (DSC-OPV8), Busan (Korea), November 2013.

平本昌宏,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」CREST「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」研究領域第1回公開シンポジウム, 豊田工業大学, 名古屋, 2013年1月.

嘉治寿彦,「様々なアクセプタを用いた有機薄膜太陽電池の共蒸発分子誘起結晶化法による光電流向上」電気情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(OME)ウイック愛知, 名古屋, 2013年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池太陽電池の現状と将来」第14回自然科学研究機構シンポジウム「分子が拓くグリーン未来」学術総合センター(一橋講堂)東京, 2013年3月.

平本昌宏,「バンドギャップサイエンス」第5回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング, かながわサイエンスパーク(KSP)西棟701会議室, 川崎, 2013年3月.

平本昌宏,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」近畿化学協会機能性色素部会「次世代の色素・顔料技術, その新たな展開」大阪科学技術センター, 大阪, 2013年5月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎」先導的物質変換領域(ACT-C)第2回領域会議特別講演, 富士ソフトアキバプラザ5階アキバホール, 東京, 2013年6月.

平本昌宏,「共蒸着膜へのドーピングによる有機薄膜太陽電池」CREST有機太陽電池シンポジウム——用途開発と産業展開への道——, 京都大学宇治構内おうばくプラザ・きはだホール, 宇治, 2013年7月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発」TECH Biz EXPO2013(第3回次世代ものづくり基盤技術産業展)ポートメッセ名古屋, 2013年10月.

平本昌宏,「有機系太陽電池コース」PV Tutorial(SEMI ジャパン)東京市ヶ谷, 2013年10月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」文部科学省「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」HPCI戦略分野2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ(CMSI)計算分子科学研究拠点第3回実験化学との交流シンポジウム, 京都大学福井謙一記念研究センター, 京都, 2013年11月.

平本昌宏,「有機半導体のpn制御と有機薄膜太陽電池」2013年度後期物性研究所短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」東京大学物性研究所, 柏, 2013年11月.

嘉治寿彦,「有機薄膜太陽電池のドナー:アクセプター混合層の共蒸発分子誘起結晶化」有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺, 2013年9月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子誘起結晶化法の研究開発とその有機薄膜太陽電池応用」第4回有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会, レイクフォレストリゾート, 京都, 2013年9月.

平本昌宏,「有機半導体の基礎, 特に, 有機薄膜太陽電池, pn制御」分子工学特別講演会(京都大学化学研究所)桂キャンパス, 京都, 2013年12月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」関西化学フォーラム「次世代太陽電池研究の最前線」関西学院大学神戸三田キャンパス, 三田, 2013年12月.

平本昌宏,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」高分子学会有機エレクトロニクス研究会「有機薄膜太陽電池の研究最前線」東工大蔵前会館, 東京, 2013年12月.

## B-6) 受賞, 表彰

嘉治寿彦, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 (2013).

嘉治寿彦, 第31回(2011年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2011).

平本昌宏, 国立大学法人大阪大学教育・研究貢献賞 (2006).

平本昌宏, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会論文賞 (2006).

平本昌宏, JJAP(Japanese Journal of Applied Physics) 編集貢献賞 (2004).

平本昌宏, 電子写真学会研究奨励賞 (1996).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学会の組織委員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (1997-1998, 2001-2002).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員 (2002-2003).

Korea-Japan Joint Forum (KJF)—Organic Materials for Electronics and Photonics, Organization Committee Member (2003-).

「有機固体における伝導性・光伝導性および関連する現象」に関する日中合同シンポジウム組織委員 (2007-).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員長 (2008-2009).

Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5)(Miyazaki), Organization Committee Member (2009).

東京大学物性研究所2011年度後期短期研究会「エネルギー変換の物性科学」オーガナイザーメンバー (2011).

有機薄膜太陽電池サテライトミーティング世話人代表 (2009-).

The 37<sup>th</sup> International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Programm Committee Member of the Session “Organic Semiconductor Materials and Devices,” 31 May-4 June 2010, Takamatsu Kagawa, Japan (2010).

The 40<sup>th</sup> International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), Program Committee Member, “Organic Semiconductors and Flexible Materials,” Kobe Convention Center, Kobe, Japan, May 19-23 (2013).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (2012-2013). (嘉治寿彦)

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学技術交流財団(財)「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」座長 (2009-2011).

京都大学化学研究所全国共同利用・共同研究拠点連携基盤専門小委員会委員 (2011-2012).

### 学会誌編集委員

*Japanese Journal of Applied Physics (JJAP)* 誌 編集委員 (2001-2002, 2004-2007).

*Japanese Journal of Applied Physics (JJAP)* 誌 ゲストエディター (2005).

### 競争的資金等の領域長等

東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機半導体デバイスの基礎と応用」研究代表者 (2003-2005).

さががけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー (2009-).

戦略的創造研究推進研究(CREST)「低エネルギー, 低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出(ACT-C)」研究領域 領域アドバイザー (2012-).



その他

岡崎ビジネス大賞評価委員 (2012).

岡崎ものづくり協議会学識委員 (2011-).

B-8) 大学での講義，客員

大阪大学社会人人材教育プログラム,「有機太陽電池(I)(II)(ナノ高度学際教育研究訓練プログラム講義(2013年度))」, 2013年10月29日.

京都大学大学院エネルギー科学研究科,「先進エネルギー生成学I(修士)」先進エネルギー生成学特論I(博士)客員教授, 2013年度後期.

京都大学大学院工学研究科,「分子工学特論第三」(修士) 2013年12月9日-10日.

B-9) 学位授与

石山仁大,「Design of the Energy Structures of Photovoltaic Organic Co-deposited Films by Impurity Doping」, 2013年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C)(2),「高効率有機3層接合型固体太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2006年-2007年).

科研費基盤研究(C)(2),「垂直接合型有機固体太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2004年-2005年).

科研費基盤研究(C)(2),「分子結晶におけるステップ構造制御と増幅型光センシングデバイス」, 平本昌宏 (2002年-2003年).

科学技術振興機構特許補完研究プログラム,「光電流増倍現象等を利用したガス検知方法及びガスセンサー」, 平本昌宏 (2003年).

科学技術振興機構シーズ育成試験,「p-i-n 接合型有機固体太陽電池」, 平本昌宏 (2005年).

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージ,「高効率有機固体太陽電池の実用化試験」, 平本昌宏 (2006年-2007年).

科学技術戦略推進機構アカデミアショーケース研究助成,「p-i-n 有機太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2006年).

(財)関西エネルギー研究基金(KRF) 助成,「有機半導体のpn 制御とp-i-n 有機固体太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2008年).

NEDO「太陽光発電システム未来技術研究開発」,「超階層ナノ構造を有する高効率有機薄膜太陽電池の研究開発」, 平本昌宏(分担)(2006年度-2009年度).

科学技術振興機構CREST 研究,「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」,「有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究」, 平本昌宏(分担)(2008年度-2009年度).

科研費基盤研究(B)(2),「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10% 効率有機薄膜太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2009年-2012年).

科研費挑戦的萌芽研究,「直立超格子ナノ構造を組み込んだ高効率有機太陽電池」, 平本昌宏 (2009年-2010年).

科研費挑戦的萌芽研究,「クロスドーピングによる有機薄膜太陽電池」, 平本昌宏 (2012年-2013年).

科学技術振興機構CREST 研究,「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出研究領域」,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 平本昌宏 (2009年-2014年).

科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発( ALCA )「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」嘉治寿彦(2012年-2018年).

科研費基盤研究(B)「共蒸着膜のpn制御による15%効率有機タンデム太陽電池の開発」平本昌宏(2013年-2015年).

科研費若手研究(B)「共蒸発分子誘起結晶化法の異種材料展開と原理探求」嘉治寿彦(2013年-2014年).

#### B-11) 産学連携

共同研究(積水化学(株))「有機・無機半導体界面における半導体物性測定」平本昌宏(2012年-2013年).

#### C) 研究活動の課題と展望

CREST プロジェクト「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」(研究代表者:平本)の遂行のために 研究員5名(久保, 新村, 菊池, 山品, 安部)を雇用している。2013年は, 嘉治助教, 中尾研究員, 杉原(秘書)と私の4名とあわせ, 9名のグループで研究を行った。ALCA プロジェクト「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」(研究代表者: 嘉治)の推進のために, セル作製と測定をすべて大気にさらさず行うことのできる, 新型蒸着装置を導入した。有機半導体のドーピングによるpn制御技術はほぼ確立できたので, 多くの有機半導体の組み合わせから成る共蒸着膜に対して一般的有効なセル設計方法を開発している。効率向上を実際に示し, 次の段階のプロジェクトにつなげることが必要である。有機半導体を無機半導体なみに取り扱えるレベルに早期に到達することが必要である。

2週に1度, 1日かけて研究報告とディスカッションを強力に行っている。研究員の2名(久保, 新村)は, 自分で英語論文をかける実力に達している。来年度より, 博士課程学生1名が参加する予定。

## 江 東 林 ( 准教授 ) ( 2005 年 5 月 1 日 着任 )

A-1) 専門領域：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 二次元高分子の創出と機能開拓
- b) 多孔性共役高分子の創出と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二次元高分子を合成するための新しい反応を開拓した。アジン結合反応を開拓し，新奇な 共役系二次元高分子の合成に成功した。得られた二次元高分子は，特異な蛍光発光能を示し，ナノチャンネルにおいて水素結合によりゲスト分子とドッキングすることで蛍光が著しく消光されることを見だし，二次元高分子の蛍光センサーとしての可能性を示した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2013）。スクアライン結合で連結した二次元高分子の構築に成功し，優れた光触媒として機能することを見出した（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, hot paper）。フェナジン結合で共役系が二次元的にのびている高分子を合成し，類のない高いキャリア移動度を示すことを突き止めた。ナノチャンネルに電子アクセプターを導入することで，光電変換における二次元高分子の高い潜在性を明らかにした（*Nature Commun.* 2013）。電子ドナーとアクセプターからなる二次元高分子の構築手法を確立し（*Chem. Sci.* 2013），その特異な電荷分離状態や電荷ダイナミクスを解明した（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, cover page）。これらの成果は，二次元高分子という分野を大きく前進させると共に，分野の基礎を築くものとして注目されている。構造を完全に制御した高分子の設計，合成及び機能開拓に新しい道筋を示した（科学新聞，化学工業日報，日経産業新聞，日刊工業新聞，Nanotech Japan トピックス等に記事報道）。
- b) 多孔性共役高分子に関して，蛍光発光性ポリマーの合成に着目した。三次元構造を活かすことで，コア - シェル構造を有する共役高分子の合成に成功した。コアとシェルにそれぞれ構造の異なる共役高分子を導入することにより，強く発光する一連の共役高分子を合成した。興味深いことに，シェルの厚みにより，蛍光発光波長を制御することができ，発光性高分子の新しい構築手法として注目されている。さらに，多孔性媒体としての貯蔵機能を開拓し，超吸着能を有する一連の多孔性共役高分子の合成に成功した。特に，有害物質であるアミン類に対して，何と自分重量の7倍も相当するアミンを吸着することができ，かつ簡単な処理で再利用することができる特徴を持ち合わせている。これは，多孔性物質の貯蔵機能の設計に新しい指針を与えたものとして注目されている。

B-1) 学術論文

**S. DALAPATI, S. JIN, J. GAO, Y. XU, A. NAGAI and D. JIANG**, “An Azine-Linked Covalent Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17310–17313 (2013).

**J. GUO, Y. XU, S. JIN, L. CHEN, T. KAJI, Y. HONSHO, M. A. ADDICOAT, J. KIM, A. SAEKI, H. IHEE, S. SEKI, S. IRLE, M. HIRAMOTO, J. GAO and D. JIANG**, “Conjugated Organic Framework with Three-Dimensionally Ordered Stable Polymer with Delocalized  $\pi$  Clouds,” *Nat. Commun.* **4**, 2736 (2013).

**S. JIN, K. FURUKAWA, M. ADDICOAT, L. CHEN, S. TAKAHASHI, S. IRLE, T. NAKAMURA and D. JIANG**, “Large Pore Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Sci.* **4**, 4505–4511 (2013).

**X. CHEN, M. ADDICOAT, S. IRLE, A. NAGAI and D. JIANG**, “Control Crystallinity and Porosity of Covalent Organic Frameworks through Managing Interlayer Interactions Based on Self-Complementary  $\pi$ -Electronic Force,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 546–549 (2013).

**A. NAGAI, X. CHEN, X. FENG, X. DING, Z. GUO and D. JIANG**, “A Squaraine-Linked Covalent Organic Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 3770–3774 (2013). (Hot Paper)

**S. JIN, X. DING, X. FENG, M. SUPUR, K. FURUKAWA, S. TAKAHASHI, M. ADDICOAT, M. E. EL-KHOULY, T. NAKAMURA, S. IRLE, S. FUKUZUMI, A. NAGAI and D. JIANG**, “Charge Dynamics in a Donor–Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 2017–2021 (2013). (Inside Cover)

**X. FENG, Y. DONG and D. JIANG**, “Star-Shaped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks,” *CrystEngComm* **15**, 1508–1511 (2013). (Themed Issue for COFs)

**Y. XU, A. NAGAI and D. JIANG**, “Core-Shell Conjugated Microporous Polymers: A New Strategy for Exploring Color-Tunable and -Controllable Light Emissions,” *Chem. Commun.* **49**, 1591–1593 (2013). (Inside Cover)

**X. LIU, Y. XU, Z. GUO, A. NAGAI and D. JIANG**, “Super Absorbent Conjugated Microporous Polymers: A Synergistic Structural Effect on Exceptional Uptake of Amines,” *Chem. Commun.* **49**, 3233–3235 (2013).

#### B-3) 総説, 著書

**D. JIANG, S. JIN, Y. XU and X. LIU**, “Design, Synthesis, and Functions of Conjugated Microporous Polymers,” in *Nanoporous Materials: Synthesis and Applications*, Taylor & Francis Books, Chapter 2 (2013).

**Y. XU, S. JIN, H. XU, A. NAGAI and D. JIANG**, “Conjugated Microporous Polymers: Design, Synthesis and Applications Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8012–8031 (2013). (Cover Page)

#### B-4) 招待講演

**D. JIANG**, “Covalent Organic Frameworks: Predesignable Molecular Structure and Functional Exploration,” Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Okazaki (Japan), January 2013.

**D. JIANG**, “Covalent Organic Frameworks: A Versatile Platform for Designing Semiconducting Structures with Inborn Intra- and Intermolecular Orderings,” 2013 MOF young investigator symposium, Shanghai (China), May 2013.

**D. JIANG**, “Light-Emitting Conjugated Polymers with Microporous Network Architectures,” International Symposium on Aggregation-Induced Emission, Wuhan (China), May 2013.

**D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 11<sup>th</sup> China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun (China), September 2013.

**D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 9<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis, Shanghai (China), October 2013. (Keynote Lecture)

**D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers as a Novel Functional Material Platform,” The 6<sup>th</sup> China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Suzhou (China), October 2013.

#### B-6) 受賞, 表彰

- 江 東林, 2000年度日本化学会年次大会講演賞 (2000).  
江 東林, 2005年度日本化学会若手特別講演賞 (2005).  
江 東林, 2006年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).  
江 東林, 2006年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2006).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員等

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

Winter School of JSPS Asian Core Program on Frontiers of Materials, Photo and Theoretical Molecular Science, Beijing, December 5–8, Organizer (2006).

China-Japan Joint Symposium on the  $\pi$ -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing, February 24–25, Organizer (2008).

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” Okazaki, December 9–12, Co-Organizer (2008).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, December 20–21, Organizer (2008).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Hokkaido, August 2–5, Organizer (2009).

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” Okazaki, December 2–5, Co-Organizer (2009).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Jilin University, Changchun, July 25–28, Organizer (2010).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing Normal University, Changchun, October 6–9, Organizer (2011).

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, IMS, Okazaki, Jan. 19–21, Organizer (2013).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Soochow University, Changchun, October 25–28, Organizer (2013).

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究「構造制御と機能領域」 「樹木状金属集積体を用いたスピン空間の構築と機能開拓」 江 東林 (2005年–2008年).

科研費基盤研究(B) 「光・磁気スイッチング配位高分子の設計と機能」 江 東林 (2008年–2010年).

科学技術振興機構さきがけ研究「太陽光と光電変換機能領域」 「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」 江 東林 (2009年–2012年).

科研費基盤研究(A) 「共役多孔性高分子による特異分子空間の創出と機能開拓」 江 東林 (2012年–2015年).

#### C) 研究活動の課題と展望

二次元高分子及び多孔性共役ポリマーの謎に迫る。

## 西村勝之(准教授)(2006年4月1日着任)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴，構造生命科学

A-2) 研究課題：

- a) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- $\delta$ 1 PH ドメインの NMR による解析
- b) 固体 NMR によるタンパク質構造解析手法開発のための試料調製
- c) 安定同位体非標識試料を対象とした固体 NMR 信号帰属法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミノ酸特異的に安定同位体標識した膜表在性タンパク質ヒト由来 PLC- $\delta$ 1 PH ドメイン (hPH) およびその部位特異的変異体について，基質結合に伴う分子内アロステリック相互作用について，溶液 NMR による解析を行った。その結果，hPH 分子内に存在する相互作用ネットワークが，基質結合に伴い再構成されることで，基質結合部位から離れた部位の環境変化を誘起することを発見した。
- b) 固体 NMR による，難溶性，または結晶化タンパク質の立体構造解析手法の確立のため，モデルタンパク質として，大腸菌由来 3 本膜貫通型タンパク質，ウイルス由来 2 本膜貫通型タンパク質，および大腸菌由来水溶性タンパク質の発現系構築，および精製条件の検討を行った。
- c) 有機溶剤に不溶な有機低分子，高分子が多数存在する。これらの試料は構造が不均一な非結晶試料であり，固体 NMR が有効な解析手段である。しかし，安定同位体非標識試料であるため，その構造解析に適用可能な方法は極めて限定的である。このため，これら試料を対象とした固体 NMR による信号帰属法，および分子間の近接原子情報を取得する手法の開発を検討した。

B-1) 学術論文

**T. ASAKURA, Y. SUZUKI, K. YAZAWA, A. AOKI, Y. NISHIYAMA, K. NISHIMURA, F. SUZUKI and H. KAJI,** "Determination of Accurate  $^1\text{H}$  Positions of (Ala-Gly) $_n$  as a Sequential Peptide Model of *Bombyx mori* Silk Fibroin before Spinning (Silk I)," *Macromolecules* **46**, 8046–8050 (2013).

**M. TANIO and K. NISHIMURA,** "Intramolecular Allosteric Interaction in the Phospholipase C- $\delta$ 1 Pleckstrin Homology Domain," *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1834**, 1034–1043 (2013).

B-6) 受賞，表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会 優秀若手ポスター賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会分野別専門委員 (2004–2009).

日本核磁気共鳴学会評議員 (2009–2010, 2013–2014).

日本核磁気共鳴学会選挙管理委員 (2005).

#### 学会の組織委員等

The 25<sup>th</sup> International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems 組織委員, 実行委員 (2013–2016).

第51回NMR 討論会プログラム委員 (2012).

#### 学会誌編集委員

日本生物物理学会欧文誌 *Biophysics*, Advisory board (2005–2009).

*Global Journal of Biochemistry*, Editorial Board (2010–).

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学統合生命科学教育プログラム, 「細胞膜の構造と物質輸送(基礎生体分子科学)」, 2013年11月26日.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「非標識固体試料解析のための固体NMR新規測定法開発」, 西村勝之 (2013年–2015年).

科研費基盤研究(C), 「固体NMRによる新規室温磁場配向膜を用いた膜表面タンパク質脂質結合機構の解明」, 西村勝之 (2010年–2012年).

科研費萌芽研究, 「試料状態変調型固体NMRプローブ開発とその適用」, 西村勝之 (2008年–2009年).

(財)新世代研究所研究助成, 「生体含水試料のための低発熱型新規固体NMRナノ構造解析法開発」, 西村勝之 (2005年).

科研費若手研究(B), 「脂質膜結合生理活性ペプチド立体構造解析のための低発熱型固体NMR測定法開発と適用」, 西村勝之 (2004年–2005年).

科研費若手研究(B), 「固体高分解能NMR新規手法の開発と生理活性ペプチドの膜結合構造の決定への適用」, 西村勝之 (2002年–2003年).

科研費若手研究(B), 「スペクトル解析を容易にする常磁性物質の固体重水素NMR法の開発」, 飯島隆広 (2012年–2014年).

科研費若手研究(B), 「揺動磁場下の固体高分解能NMR——二次元展開と高速化——」, 飯島隆広 (2008年–2009年).

科研費若手研究(B), 「新規な多量子コヒーレンス生成法に基づく固体高分解能NMR」, 飯島隆広 (2006年–2007年).

科研費基盤研究(C), 「タンパク質分子内情報伝達の分子機構」, 谷生道一 (2012年–2014年).

#### C) 研究活動の課題と展望

本年度, ナノプラットフォーム事業により600MHzのNMRを導入頂き, これを機に, 分子材料を対象とした固体NMR解析依頼を頂くようになった。既存の固体NMR測定法の多くは, 選択的安定同位体標識した試料を前提としており, 天然存在比同位体を観測して, 構造解析する手法は極めて限られている。今後, これらの試料を対象とした測定法の開発も行って行きたい。また, 本装置は, グループ所有の装置で測定ができなかった3重共鳴の測定が可能であり, 今後3重共鳴の測定法開発も行って行きたい。

## 安全衛生管理室

戸村正章(助教)(2004年6月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学，構造有機化学，有機固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 弱い分子間相互作用による分子配列制御と機能性分子集合体の構築
- b) 新しい機能性電子ドナーおよびアクセプター分子の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水素結合性ドナーであり，かつ，電子アクセプターでもあるシアナニル酸は，機能性超分子集合体の構成成分分子として注目されている。シアナニル酸の分子・結晶構造は，これまで六水和物のもののみが知られていたが，今回，新たな水和異性体であるシアナニル酸二水和物を見いだすことに成功し，その分子・結晶構造をX線結晶構造解析により決定した。単位格子の体積は六水和物のもののおよそ半分で，六水和物の結晶に見られた水分子からなるネットワークは形成されていなかった。
- b) 高い平面性を有する 共役分子は，優れた半導体特性を示す分子として注目を集めているが，溶解性が乏しいという欠点を持つ。そこで，N-Boc ピロールを熱変換ユニットにもつ  $\pi$  共役分子を設計・合成し，その構造をX線結晶構造解析により決定した。2,5位に種々のアリール基を持つ N-Boc ピロール誘導体は良好な溶解性を示し，示差熱・熱重量分析により Boc 基が脱離することを確認した。熱変換後は平面構造へと変化し，紫外可視吸収スペクトル，サイクリックボルタンメトリー測定において物性変化が観測された。

B-1) 学術論文

E. HASEGAWA, E. TOSAKA, A. YONEOKA, Y. TAMURA, S. TAKIZAWA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Photoinduced Electron Transfer Reaction of  $\alpha$ -Bromomethyl Substituted Benzocyclic  $\beta$ -Keto Esters with Amines: Selective Reaction Pathways Depending on Nature of Amine Radical Cations," *Res. Chem. Intermed.* **39**, 247–267 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会コンピューター統括委員会 CSJ-Web 統括的管理運営委員会委員 (2001–2002).

日本化学会広報委員会ホームページ管理委員会委員 (2003–2012).

C) 研究活動の課題と展望

有機固体における電気伝導性，磁性，光学的非線形性などの物性の発現には，その分子固有の特質のみならず，集合体内でどのように分子が配列しているかということが大いに関与している。そのために，このような機能性物質の開発には分子配列および結晶構造の制御，すなわち，「分子集合体設計」というコンセプトが極めて重要となってくる。しかしながら，現状では，簡単な有機分子の結晶構造予測さえ満足には成し遂げられていない。このことは，逆に言えば，拡張  $\pi$  電子系内に，水



素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められていることを示している。今後は、水素結合のみならず、ヘテロ原子間相互作用・C-H... $\pi$  相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計、特に、格子状多孔性有機超分子構造体の構築に取り組みたい。また、ハロゲン原子と窒素原子あるいは $\pi$  電子系との間のノンコバレントな相互作用(C-X...N, C-X... $\pi$ )は結晶工学上有用なツールとなり得る可能性を秘めているが、水素結合系と比較してその報告例は少ない。そこでこれを用いた分子集合体設計にも注目している。さらに、合成された分子の分子配列を決定づけているこれらの分子間相互作用の理論的な精密解析を行い、得られた情報に基づいてその構造や機能を理解すると共に、これらの構造を再現しうるヒューリスティックな高速計算手法の開発を通じて、結晶構造の計算化学的な予測方法を探求することを最終的な目的としたい。最後に、この分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので、「新しい機能性電子ドナーおよびアクセプター分子の開発」の研究課題も続行する。加えて、以上のような研究活動と安全衛生管理業務の効率的な両立を常に念頭に置いている。

## 田中彰治(助教)(1989年4月1日着任)

A-1) 専門領域：非ベンゼン系芳香族化学，分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 量子効果素子回路の単一分子内集積化法の開拓
- b) 単一分子ワイヤの伝導特性の系統的解明
- c) 基板表面に設置した巨大分子系の実空間電子構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、「単一巨大分子骨格内に量子効果素子回路をまるごと集積化」するための逐次精密合成プロセスの開拓を目指している。昨年度に引き続いて、単電荷トンネル素子回路の根幹パーツ群（トンネル/静電接合，クーロン島，ワイヤ/アンカー）の構造バリエーションの増強を進めた。特に，ナノ計測グループからの要請を受け，三端子系分子（単電荷トランジスタ/ターンスタイル）の主鎖と側鎖のサイズを系統的に延長したサンプル群の汎用合成プロセスの開拓を行った。さらに，100 nm ~ 1000 nm 級の超大型分子鎖の精密合成の要請も受けたので，その探索実験も進めている。
- b) 電極/単一分子鎖/電極系における電荷輸送特性の解明と制御法の開拓を，阪大・冨田・山田 G，産総研・浅井 G らと実施している。昨年度までに，「基準系」となる被覆分子ワイヤ群の単一分子電子伝導特性について詳細に明らかにした。本年度からは，分子ワイヤ内の定位置に電子構造変調を加えた場合の伝導特性変化について系統的解明を始めた。その第一歩として，主鎖中央部に，「各種置換基ベースの構造変調」，及び「各種拡張パイ共役系ベースの構造変調」を加えた試料群を作成した。その物性評価は，現在進行中である。一方，発光中心や磁性中心を導入した機能性分子ワイヤの電子特性を評価するための合成/計測研究を京大・田中(一) G と実施中である。さらに，これら電子/光/磁気機能ユニットを集積化した大型分子群を，マイクロ~ナノ電子回路システムに組み込み，機能発現させるための探索研究を，本年度後半よりスタートした新学術領域研究「分子アーキテクトニクス：単一分子の組織化と新機能創成（代表：阪大/冨田）」において始めた。
- c) 複数の電子機能ユニットを集積化した巨大単一分子系の「基板上に設置した状態での分子形状」や「複合的量子構造」を，走査型トンネル顕微鏡の分光イメージング法により，官能基分解能レベルで解明するための研究を横浜・市立大の横山 G と実施している。その根幹技術は，高分解能 STM 観測に必須な高品位測定試料（巨大分子が，平坦/清浄基板上に，絡み合うことなく個別に配置した試料）の作成技術であり，その汎用化を目指した研究から進めている。昨年度，最も単純な被覆分子ワイヤ群（主鎖：10 nm ~ 120 nm 長クラス）について，エレクトロスプレー法による高品位試料の作製法を確立した。この方法論の一般化を進めるため，本年度は，トンネル接合系を導入した二端子/三端子系（主鎖/側鎖：10 nm 長クラス）について，各種条件（溶媒系，試料作成シーケンス等）を最適化した結果，再現性よく高品位試料を作成し，官能基分解能レベルの STM イメージを得ることが可能となった。

B-1) 学術論文

**T. YOKOYAMA, Y. KOGURE, M. KAWASAKI, S. TANAKA and K. AOSHIMA**, "Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Long Oligothiophene Wires Deposited on Au(111) Using Electrospray Ionization," *J. Phys. Chem. C* **117**, 18484–18487 (2013).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学会の組織委員等

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者 (1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題——分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ——」日本化学会側準備・運営担当 (2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム: セッション H 「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線～分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス～」共同チェア (2000).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員 (2001).

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「単一分子内多重トンネル接合系の精密構築法の開拓」田中彰治 (2007年-2008年).

科研費基盤研究(B), 「単電子 / 正孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発」田中彰治 (2010年-2012年).

## C) 研究活動の課題と展望

新学術領域研究の分子開発人にもなったので, 6~8研究グループに対して, 各々専用仕様の巨大分子の設計施工を, 若干名で行わなくてはならない。結局, 「はじめの一步」の分子開発は, 自分の理想的な分子像の追求がベースとなるので, 妥協の無い個人戦になるものである。よって, 少々無謀な個人戦は覚悟の上である。しかし, 実験に専念する時間を削られては, ひとたまりもないのである(怒)。そこどころ, よろしゅうに。